

# Chapitre 2

## Transformations des grandeurs physiques

Dans ce chapitre, nous allons étudier quelques premières conséquences physiques, essentiellement d'ordre qualitatif, des symétries que nous avons étudiées au chapitre précédent. Pour cela, on va commencer par décrire comment se transforment diverses quantités physiques, sous l'effet de rotations ou de réflexions ou de l'inversion/parité : cette loi de transformation est dictée par la nature géométrique, scalaire, vectorielle, tensorielle etc de la quantité considérée. On examinera ensuite quelle est la conséquence d'une hypothèse de symétrie (ou d'invariance) du système sur ces quantités. Le principe de Curie, qui lie symétries des causes et symétries des effets, apparaîtra naturellement à la lueur de nombreux exemples. Enfin on reviendra sur le rôle des translations dans les systèmes cristallins.

C'est sans doute le bon endroit pour clarifier un point de principe. Chaque fois qu'on parle de transformations d'espace (et éventuellement de symétries, cf le 1er § du Chap. 1), agissant sur les coordonnées d'un système selon une loi inversible  $x \mapsto x' = f(x)$ , deux interprétations sont possibles, cf fig 2.1 :

1. le point de vue *actif* : la transformation agit effectivement sur le système considéré  $\mathcal{S}$  et le transforme en un autre système  $\mathcal{S}'$  décrit dans le même repère par les coordonnées  $x' = f(x)$  ;
2. le point de vue *passif* : le système n'est pas affecté par la transformation, mais le repère de coordonnées change, avec les nouvelles coordonnées  $x'$  au lieu des anciennes  $x$ .

Il doit être clair que ces deux points de vue sont équivalents et qu'on est totalement libre de choisir l'un ou l'autre selon le problème, ou sa propre intuition !

Noter toutefois que si on veut que les coordonnées du système  $S'$  dans le repère  $xyz$  (point de vue actif) soient les mêmes que celles de  $S$  dans le nouveau repère  $x'y'z'$  du point de vue passif, il faut avoir opéré avec la transformation  $\mathcal{T}^{-1}$  dans le point de vue passif si on a opéré avec  $\mathcal{T}$  dans l'actif. Cela est bien apparent sur la figure 2.1 où on a basculé dans des sens opposés le corps  $S'$  et le trièdre  $O'x'y'z'$ .

## 2.1 Rotations

### 2.1.1 Vecteurs et scalaires

On est familier avec la notion de vecteur, disons de l'espace  $\mathbb{R}^3$ . Sous l'effet d'une rotation du groupe  $SO(3)$ , décrite par une matrice orthogonale  $O$ , le vecteur  $\vec{V}$  de coordonnées  $V^i$  dans

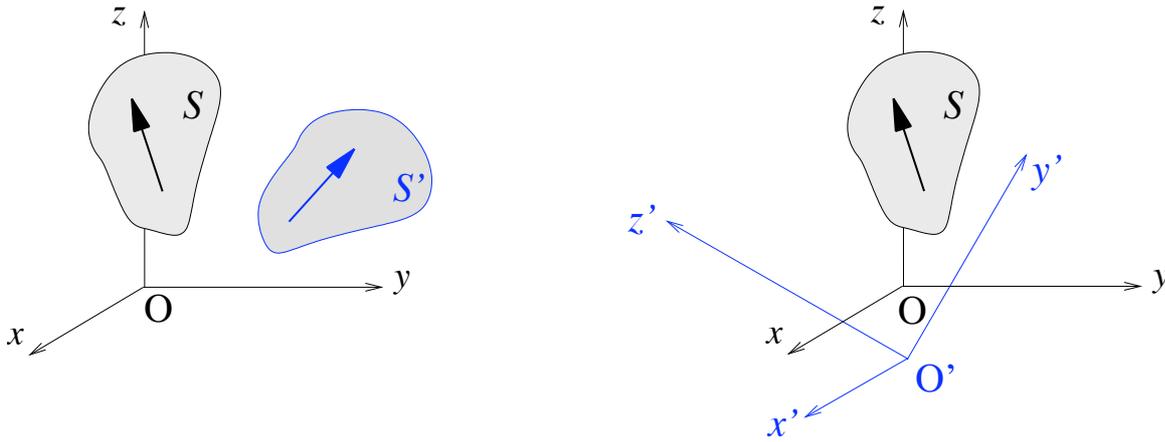


FIGURE 2.1 – Les points de vue actif et passif dans une transformation.

un repère orthonormé  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ ,  $\vec{V} = \sum_{i=1}^3 V^i \vec{e}_i$ , se transforme selon

$$\vec{V} \mapsto \vec{V}' = O\vec{V} = \sum_{i=1}^3 V^i O\vec{e}_i = \sum_{i,j=1}^3 V^i \vec{e}_j O_{ji}$$

donc

$$V'^i = \sum_{j=1}^3 O_{ij} V^j . \quad (2.1)$$

Inversement toute quantité se transformant selon la loi (2.1) sera appelé vecteur (pour les rotations). En revanche, une quantité invariante par rotation est dite *scalaire* (pour les rotations). C'est bien sûr le cas du produit scalaire de deux vecteurs, ou du carré de la norme d'un vecteur, par exemple.

Remarque. Nous notons ici les indices des composantes en position supérieure, et celle des vecteurs de base en position inférieure. Il faudrait pour être cohérent noter les éléments de matrice  $O^i_j$ . Dans le cas présent du groupe orthogonal, ces conventions ne prêtent pas à conséquence et on mettra indifféremment en position inférieure ou supérieure les indices des vecteurs, tenseurs et matrices. Il en va autrement pour d'autres types de transformations, telles les transformations du groupe de Lorentz en Relativité restreinte, ou les changements de coordonnées en Relativité générale.

Exercice : sur l'exemple de transformation d'un vecteur, comparer les points de vue actif et passif et vérifier l'assertion faite ci-dessus que les rotations active et passive doivent être inverses l'une de l'autre pour que le vecteur soit représenté finalement par les mêmes coordonnées.

D'un point de vue de physicien, des exemples de fonctions scalaires sont fournis par des densités (de masse, de charge, etc), ou par la température, la pression, l'indice de réfraction etc. Les quantités notées vectoriellement, telles la position  $\vec{x}$  d'un mobile ou ses dérivées vitesse  $\vec{v} = \dot{\vec{x}}$  ou accélération  $\vec{a} = \ddot{\vec{x}} = \dot{\vec{v}}$ , et donc aussi l'impulsion alias quantité de mouvement  $\vec{p}$  sont des vecteurs au sens précédent. En physique, on rencontre aussi des *champs*, qui sont des grandeurs définies en tout point  $\vec{x}$  de l'espace, tels les champs électrique et magnétique, mais aussi des champs de pression, de température, etc, qui peuvent varier de point à point. Un champ  $T(\vec{x})$ , scalaire pour les rotations, est tel que

$$T(\vec{x}) \mapsto T'(\vec{x}') = T(\vec{x}) , \quad (2.2)$$

ou encore  $T'(\vec{x}') = T(O^{-1}\vec{x}')$ , cf fig 2.1 : par exemple, la nouvelle température  $T'$  au point  $\vec{x}'$  du système transformé est égale à celle du système initial au point initial, (ou encore, dans le point de vue passif, la nouvelle valeur de la température dans les nouvelles coordonnées est la

même que l'ancienne ...). Un champ de vecteurs  $\vec{A}(\vec{x})$  est tel que sous l'effet des rotations

$$\vec{A} \mapsto \vec{A}'(\vec{x}') = O\vec{A}(\vec{x}) \quad (2.3)$$

ou encore  $A^i(\vec{x}') = O_{ij}A^j(\vec{x})$ .

Il en est bien ainsi du champ électrique  $\vec{E}$ , et (Exercice) on se convaincra de la compatibilité de la formule donnant son expression en termes d'une densité de charges scalaire  $\rho$ ,  $\vec{E}(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3y \rho(\vec{y}) \frac{(\vec{x}-\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|^3}$  avec les transformations (2.2) et (2.3) de  $\rho$  et du champ  $\vec{E}$ , respectivement. Il en est de même du champ magnétique  $\vec{B}$  (penser à la loi de Biot et Savart  $\vec{B}(\vec{x}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint I \frac{d\vec{y} \wedge (\vec{x}-\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|^3}$ ; ou encore à la loi de Laplace,  $d\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B} dV$  donnant la force s'exerçant sur un volume élémentaire  $dV$  traversé par un courant de densité  $\vec{j}$  et soumis à un champ magnétique  $\vec{B}$ , etc).

On peut aussi s'intéresser aux opérateurs différentiels gradient, rotationnel etc. Le gradient  $\vec{\nabla}$  d'une fonction scalaire  $f$  se transforme comme un vecteur. La preuve en est presque élémentaire, mais un peu de soin est requis dans les manipulations d'indices

$$\frac{\partial}{\partial x^i} \mapsto \frac{\partial}{\partial x'^i} = \sum_j \frac{\partial x^j}{\partial x'^i} \frac{\partial}{\partial x^j} = \sum_j O_{ij} \frac{\partial}{\partial x^j} \quad (2.4)$$

la dernière équation provenant de l'inversion de  $x'^i = \sum_j O_{ij}x^j$  en  $x^j = \sum_i O_{ij}x'^i$  (par l'orthogonalité de  $O$ ) donc  $\partial x^j / \partial x'^i = O_{ij}$ . Cela justifie au passage l'appellation de "champ de gradient". Le rotationnel d'un champ de vecteurs est un vecteur pour les rotations, sa divergence est un scalaire.

L'électromagnétisme introduit aussi d'autres champs, les potentiels scalaire  $V(\vec{x})$  et vecteur  $\vec{A}$ , dont "dérivent" les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{B} = \text{rot} \vec{A}. \quad (2.5)$$

Vérifier que ces deux champs  $V$  et  $\vec{A}$  sont effectivement respectivement scalaire et vectoriel, sous l'effet des rotations. On pourra soit utiliser les lois de transformations des gradients et rotationnels, soit se rappeler les formules qui fournissent les expressions de  $V$  et  $\vec{A}$  en termes des distributions de charge (scalaire) et de courant (vectorielle).

Les équations de Maxwell

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{div} \vec{B} = 0 \quad (2.6)$$

$$\text{rot} \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \mu_0 \vec{j} \quad \text{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

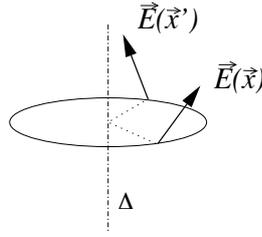
impliquent bien des objets de même nature aux membres de gauche et de droite, scalaires pour la première ligne, vecteurs à la seconde. On dira qu'elles sont invariantes par les transformations de  $\text{SO}(3)$ , voir plus bas.

◦ Invariance d'un champ.

Nous venons d'examiner les transformations de champs scalaires ou vectoriels sous les rotations. Supposons maintenant que le système qu'ils décrivent est *invariant* par ces rotations. On dit qu'un champ  $V$  (scalaire ou vectoriel) est invariant si

$$V'(x) = V(x), \quad (2.8)$$

autrement dit si les *fonctions*  $V$  et  $V'$  sont identiques. Comparer à (2.2-2.3). Exemples : un champ électrique est invariant pas les rotations autour d'un axe  $\Delta$  si  $\vec{E}'(\vec{x}) = \vec{E}(\vec{x})$ , soit en

FIGURE 2.2 – Champ à symétrie cylindrique, autour d'un axe  $\Delta$ .

utilisant (2.3),  $\vec{E}(\vec{x}') = \vec{E}(O\vec{x}) = O\vec{E}(\vec{x})$  : le champ  $\vec{E}$  au point transformé  $\vec{x}' = O\vec{x}$  est le transformé du champ au point  $\vec{x}$ , ce qui correspond bien à notre intuition d'un champ à symétrie cylindrique, voir Fig. 2.2. Autre exemple, une distribution de charge ou de masse est invariante par rotation autour de l'origine si  $\rho'(\vec{x}) = \rho(\vec{x})$ , donc  $\rho(\vec{x}) = \rho(O\vec{x})$ . (Il est alors naturel d'utiliser des coordonnées sphériques  $r, \theta, \phi$  et  $\rho(\vec{x}) = \rho(r)$  ne dépend que de la coordonnée radiale  $r$ .)

### 2.1.2 Tenseurs. Exemples physiques

Après cette discussion des scalaires et vecteurs, un mot sur les *tenseurs* avant de refermer ce paragraphe.

On appelle tenseur de rang  $n$  un objet  $X$  décrit (à nouveau dans une base orthonormée) par des composantes à  $n$  indices,  $X^{i_1 i_2 \dots i_n}$ , (les indices  $i$  prenant 3 valeurs possibles, ici à  $d = 3$ ), et se transformant (sous l'effet des rotations) selon

$$X \mapsto X' = \{X'^{i_1 i_2 \dots i_n}\} \quad X'^{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{j_1, \dots, j_n=1}^3 O_{i_1 j_1} O_{i_2 j_2} \dots O_{i_n j_n} X^{j_1 j_2 \dots j_n} \quad (2.9)$$

Autrement dit,  $X^{i_1 i_2 \dots i_n}$  se transforme comme le produit  $x^{i_1} x^{i_2} \dots x^{i_n}$  de  $n$  composantes d'un vecteur  $\vec{x}$  (ou encore,  $X$  se transforme comme le *produit tensoriel*  $\vec{x} \otimes \vec{x} \otimes \dots \otimes \vec{x}$ ).

NB. Dans le cas présent du groupe orthogonal, il n'y a pas lieu de distinguer entre les tenseurs "contravariants" (à indices en position supérieure) et tenseurs "covariants" (position inférieure).

Noter qu'en "contractant" un tenseur  $X$  de rang  $n$  avec un tenseur  $Y$  de rang  $p < n$ , c'est-à-dire en construisant

$$Z^{i_1 \dots i_{n-p}} = \sum_{i_{n-p+1}, \dots, i_n} X^{i_1 \dots i_{n-p} i_{n-p+1} \dots i_n} Y^{i_{n-p+1} \dots i_n}$$

on fabrique un nouveau tenseur de rang  $n - p$  : vérifier que c'est bien un tenseur en utilisant la définition du groupe orthogonal. Une contraction partielle sur  $p' < p$  indices conduit à un tenseur de rang  $n + p - 2p'$ .

Deux exemples de tenseurs souvent rencontrés :

– le tenseur de rang 2 de Kronecker  $\delta_{ij}$ . (On rappelle  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$ ,  $= 0$  sinon.) Sa contraction avec deux vecteurs  $\vec{A}$  et  $\vec{B}$  (deux tenseurs de rang 1) donne un tenseur de rang 0, un scalaire,  $\sum_{ij} \delta_{ij} A^i B^j$  qui n'est autre que le produit scalaire de  $\vec{A}$  et  $\vec{B}$ . Cela montre que le tenseur  $\delta_{ij}$  est un tenseur *invariant* :  $\delta'_{ij} = \delta_{ij}$  avec les notations de (2.9). C'est (à un facteur près) le **seul** tenseur symétrique de rang 2 avec cette propriété (pourquoi?) ;

– le tenseur  $\varepsilon_{ijk}$  complètement antisymétrique,  $\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{kij} = -\varepsilon_{jik}$ ,  $\varepsilon_{123} = 1$ , qui sert à fabriquer le produit vectoriel

$$(\vec{A} \wedge \vec{B})^i = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} A^j B^k .$$

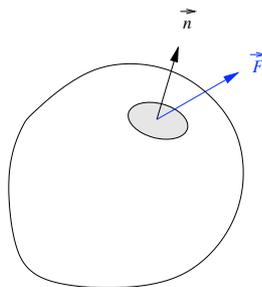


FIGURE 2.3 – Le tenseur des contraintes.

Pour trois vecteurs le “produit mixte”  $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}) = \vec{A} \cdot (\vec{B} \wedge \vec{C}) = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} A^i B^j C^k$ , c’est-à-dire le déterminant de la matrice ayant pour colonnes les composantes de ces trois vecteurs, est le volume orienté du parallélépipède construit sur  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{C}$ . Le tenseur  $\epsilon_{ijk}$  est lui aussi invariant.

Des exemples de quantités tensorielles apparaissant en physique sont fournis par les coefficients de proportionnalité (pouvant varier de point à point) reliant deux quantités vectorielles ou tensorielles,

- en mécanique, le tenseur d’inertie  $I_{ij} = \int d^3x \rho(\vec{x})(\delta_{ij}x^2 - x^i x^j)$ , où  $\rho$  est la densité de masse, qui relie le moment angulaire au vecteur vitesse angulaire  $\vec{J} = I \cdot \vec{\omega}$  (voir TD);
- en théorie de l’élasticité, pour un corps soumis à une déformation  $\vec{u}(\vec{x}) = \vec{x}' - \vec{x}$  en chaque point, on introduit d’une part le tenseur des déformations  $\epsilon := \frac{\partial u^i}{\partial x^j} + \frac{\partial u^j}{\partial x^i}$ ; et d’autre part le tenseur des contraintes  $\sigma$  qui décrit la distribution des forces selon les directions :  $\sigma_{ij}$  est égal à la  $i$ -ème composante de la force exercée sur le corps, s’appliquant sur l’élément de surface orthogonale à la direction  $\hat{n}$ ,  $F_i = \sigma_{ij} \hat{n}_j$ , voir fig 2.3; ce sont tous deux des tenseurs symétriques (évident pour  $\epsilon$ , moins évident pour  $\sigma$ , [7]) et ils sont reliés par la loi de Hooke

$$\sigma = \underline{H} \cdot \epsilon$$

impliquant le tenseur d’élasticité  $\underline{H}$  de rang 4;

- en physique des solides, le tenseur piézoélectrique, (voir ci-dessous);
  - en théorie de la diffusion, le tenseur de diffusion  $\underline{D}$  de rang 2, avec la loi de Fick-Fourier  $\vec{j} = -\underline{D} \cdot \vec{\nabla} \phi$  reliant le flux de chaleur ou de particules au gradient de la cause  $\phi$  (température, concentration). Rappelons que, combinée à une relation de conservation du courant  $\vec{j}$  de la forme  $\partial_t \phi = -c \vec{\nabla} \cdot \vec{j}$ , cette loi de Fick-Fourier mène à une équation de diffusion (ou équation de la chaleur)  $\partial_t \phi = \kappa \vec{\nabla} \cdot \underline{D} \cdot \vec{\nabla} \phi$  avec au second membre un opérateur laplacien anisotrope;
  - en électromagnétisme, les tenseurs de conductivité  $\underline{\sigma} : \vec{j} = \underline{\sigma} \cdot \vec{E}$ , ou de polarisabilité électrique qui relie le moment dipolaire induit  $\vec{p}$  au champ qui le produit  $\vec{p} = \underline{\alpha} \cdot \vec{E}$ ,
- etc, etc. Voir TD et [7, 8].

Dans chacun de ces exemples, le cas “isotrope” est celui où le tenseur a une symétrie maximale. Par exemple, si le tenseur de conductibilité électrique  $\underline{\sigma}$  est isotrope, c’est-à-dire  $\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij}$ , on retrouve une loi familière, équivalente à la loi d’Ohm. Cette propriété d’isotropie de tenseurs symétriques de rang 2 est une conséquence de l’invariance du système considéré par les rotations de  $SO(3)$  : en effet, selon une remarque faite plus haut, un tenseur symétrique invariant (par rotation) de rang 2 est nécessairement proportionnel au tenseur identité  $\delta_{ij}$ . Mais une symétrie plus faible, par un sous-groupe de  $SO(3)$ , peut suffire à assurer l’isotropie. Voir des exemples en TD.

## 2.2 Réflexions et Inversion/Parité

### 2.2.1 Scalaires et pseudoscalaires, vecteurs et pseudovecteurs

La discussion du paragraphe précédent a porté sur les transformations sous l'effet des rotations. Examinons maintenant ce qui se passe sous l'action des isométries "impropres", celles qui renversent les orientations, les réflexions-miroirs, ou l'inversion/parité (nous supposons dans tout ce chapitre que nous sommes en dimension 3). Autrement dit, nous étendons au groupe  $O(3)$  la discussion précédente qui ne traitait que de  $SO(3)$ .

Supposons que sous l'effet de l'inversion/parité,  $\vec{x} \mapsto \vec{x}' = -\vec{x}$ , une quantité scalaire  $f$  pour les rotations reste proportionnelle à elle-même<sup>1</sup>

$$f \mapsto f' \quad \text{avec} \quad f'(\vec{x}') = f(\vec{x}) \quad \text{donc} \quad f'(\vec{x}) = f(-\vec{x}) = \lambda f(\vec{x}) . \quad (2.10)$$

Comme une réflexion-miroir à trois dimensions est le produit de l'inversion/parité par une rotation de  $\pi$  d'axe orthogonal au plan de réflexion, et que nous avons supposé la fonction  $f$  scalaire pour les rotations, la même formule (2.10) s'applique aussi à toute réflexion, et donc à toute isométrie impropre. Comme la transformation considérée (réflexion ou inversion/parité) est "involutive", c'est-à-dire de carré 1, en répétant deux fois la transformation, on revient à la quantité initiale et on doit donc avoir  $\lambda^2 = 1$ , ce qui laisse deux possibilités  $\lambda = \pm 1$ . Le premier cas,  $\lambda = 1$ , définit les fonctions scalaires, le deuxième  $\lambda = -1$  les fonctions pseudo-scalaires. Le même raisonnement s'applique aux objets de nature vectorielle (pour les rotations), ... à cela près que certains signes sont renversés ! En effet sous l'effet de la parité, toutes les composantes d'un vecteur comme la position changent de signe, tandis que celles d'un produit vectoriel ou d'un rotationnel ne changent pas. On dira donc que la position  $\vec{x}$ , la vitesse  $\vec{v}$ , le champ électrique, l'impulsion, le gradient  $\vec{\nabla}f$  d'une fonction scalaire sont des vecteurs (par rotation et parité), tandis que le moment angulaire  $\vec{J} = \vec{x} \wedge \vec{p}$ , le champ magnétique  $\vec{B}$ , etc sont des *pseudovecteurs*. Le rotationnel  $\text{rot} \vec{A}$  de tout vecteur  $\vec{A}$  est un pseudovecteur, et vice versa. Quelle est la nature du "vecteur de Poynting",  $\vec{E} \wedge \vec{B}$  (qui à un facteur  $\mu_0$  près décrit le flux d'énergie électromagnétique) ? Vecteur ou pseudo-vecteur ?

Nous pouvons maintenant fabriquer des *pseudoscalaires* par produit scalaire d'un vecteur et d'un pseudovecteur : c'est le cas de  $\vec{E} \cdot \vec{B}$ , une quantité qui apparaît en électromagnétisme ; ou du produit scalaire  $\vec{J} \cdot \vec{V}$  du moment angulaire avec un vecteur, etc. C'est aussi le cas du "produit mixte" de trois vecteurs, c'est-à-dire du déterminant de leurs composantes. Géométriquement, cela mesure le volume *orienté* du parallélépipède construit sur ces 3 vecteurs. Ce volume est donc un pseudoscalaire, il change de signe par parité, comme on l'a vu au chapitre 1, §1.3.1, en discutant de l'orientation d'un repère.

On peut aussi combiner une rotation de  $\pi$  autour d'un axe  $\Delta$  et l'inversion/parité par rapport à un point de  $\Delta$  pour étudier comment se transforment différentes quantités sous l'action d'une réflexion-miroir par rapport à un plan perpendiculaire à  $\Delta$ . Montrer ainsi qu'un champ magnétique  $\vec{B}$  porté par  $\Delta$  et donc orthogonal à ce plan est invariant, un champ  $\vec{B}$  dans le plan (donc orthogonal à  $\Delta$ ) change de signe, tandis qu'un champ électrique a une image réfléchié dans le plan. Inversement quelles symétries sont compatibles avec la présence d'un champ électrique uniforme  $\vec{E}$ , ou avec celle d'un champ magnétique  $\vec{B}$  ? Montrer que toute rotation d'axe  $\vec{E}$  et toute réflexion-miroir dans un plan contenant  $\vec{E}$  laisse  $\vec{E}$  invariant ; et que

1. Toute fonction  $f(\vec{x})$  peut s'écrire comme  $\frac{1}{2}((f(\vec{x}) + f(-\vec{x})) + (f(\vec{x}) - f(-\vec{x})))$ , c'est-à-dire comme la somme d'une fonction paire et d'une impaire, et nous supposons ici qu'un seul des deux termes est non nul. Nous reformulerons plus tard cette hypothèse en disant que nous considérons ici des fonctions se transformant comme une représentation irréductible du groupe à deux éléments engendré par la parité : elle est ou bien paire, ou bien impaire.

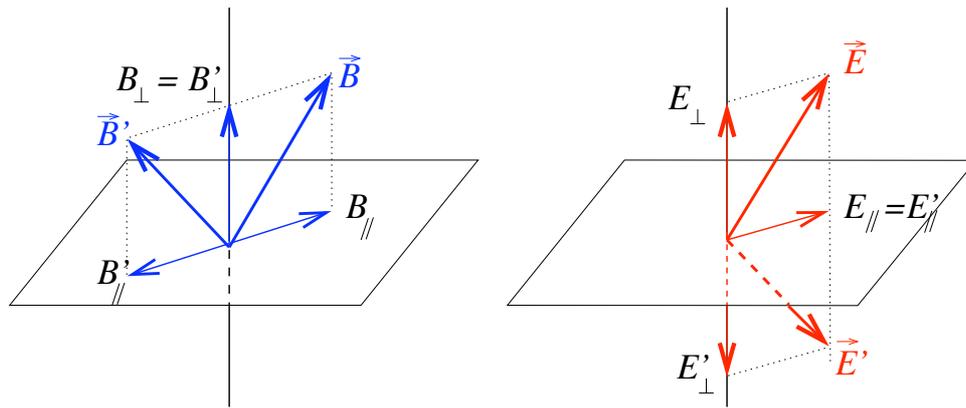


FIGURE 2.4 – Réflexion dans un plan d’un champ magnétique et d’un champ électrique.

toute rotation d’axe  $\vec{B}$  ou toute réflexion-miroir dans un plan *orthogonal* à  $\vec{B}$  le laisse invariant, voir Fig. 2.4. Ces observations seront utiles dans le paragraphe suivant.

### 2.2.2 Covariance des grandeurs et invariance des lois de la physique

Toutes les lois de la Physique que nous connaissons sont invariantes par l’action des rotations. Dans le point de vue passif, cela signifie que les dites lois ne dépendent pas de l’orientation du repère de coordonnées, une chose heureuse pour l’expérimentation ! Dans le point de vue actif, cela veut dire qu’elles s’appliquent de la même façon à un système qu’au système obtenu par rotation. Cela implique aussi que toute équation du mouvement (par exemple  $\dot{\vec{J}} = \vec{M}$ , moment des forces appliquées, en mécanique) ou de contrainte (par exemple  $\text{div} \vec{E} = \rho$  en électricité) reliant différentes quantités physiques implique au membre de gauche et au membre de droite des objets de nature tensorielle identique, se transformant donc de la même façon par rotation. Cela est apparent sur les lois de la mécanique, sur celles de l’électromagnétisme, y compris les lois de Maxwell, sur les lois de Hooke, de Fick qu’on vient de rappeler, etc. Cela est dû au caractère *covariant* des grandeurs considérées. Ce mot “covariant” couvre les différentes situations rencontrées ci-dessus, scalaire, vecteur, tenseur de rang approprié. . .

Il est naturel de se demander si cette invariance des lois de la physique s’étend à d’autres transformations que les rotations

- translations d’espace ou de temps (la réponse est oui, sinon les lois de la physique dépendraient de l’endroit ou du moment de l’expérience!);
- transformations de Galilée mêlant transformations d’espace et de temps, dans lesquelles les deux repères de coordonnées diffèrent non seulement par une combinaison des transformations précédentes (rotation  $\mathcal{R}$  et translation d’espace  $\vec{a}$  et de temps  $\delta$ ) mais par une translation de vitesse constante  $\vec{v}$  :  $\vec{x}' = \mathcal{R}\vec{x} + \vec{v}t + \vec{a}$ ,  $t' = t + \delta$  (repères *inertiels*); l’invariance de Galilée, vraie pour les lois de la mécanique, ne l’est plus pour celles de l’électromagnétisme : on doit lui substituer l’invariance relativiste. . .
- ou encore réflexions et inversion/parité. Pour ces deux dernières, les choses sont plus subtiles, nous y reviendrons (chapitre 6).

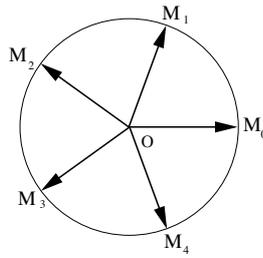


FIGURE 2.5 – La somme des vecteurs  $OM_i$  est nulle par symétrie de rotation de  $2\pi/5$ .

## 2.3 Principe de Curie

### 2.3.1 Applications physiques d'arguments de symétrie

Nous venons d'étudier comment les grandeurs physiques se transforment sous l'effet des transformations ponctuelles les plus couramment rencontrées, rotations, réflexions, inversion/parité. Supposons maintenant que le système considéré soit *invariant* sous certaines de ces transformations. Bien souvent un simple argument de symétrie permet d'éviter un calcul explicite.

C'est le cas en géométrie où on démontre ainsi que la somme des rayons vecteurs du centre d'un polygone régulier à ses sommets s'annule, cf. fig 2.5 pour le cas d'un pentagone, ce qui résulte aussi de l'identité  $\sum_{p=0}^{n-1} e^{2\pi ip/n} = 0$ ; ou encore que pour deux points A et A' symétriques par rapport à un plan passant par O, la somme  $\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OA'}$  appartient au plan, etc.

Mais c'est aussi le cas dans de nombreux problèmes de physique. Bornons nous à quelques exemples.

- Une charge électrique initialement au repos et soumise à un champ électrique et un champ magnétique orthogonaux acquiert un mouvement dans le plan orthogonal à  $\vec{B}$ . En effet une réflexion dans ce plan laisse  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  invariants, (voir remarque à la fin du § 2.2), c'est donc une symétrie du problème. On retrouve bien sûr ce résultat élémentaire par application de la loi de Laplace  $\vec{F} = q(\vec{v} \wedge \vec{B} + \vec{E})$ , qui montre que l'accélération  $\vec{a}$  de la charge est contenue dans le plan, et donc aussi la vitesse et la position si elles l'étaient à l'instant initial.

- Considérons une molécule à symétrie axiale. Elle peut porter un moment électrique dipolaire. Mais la présence d'une symétrie d'inversion de la molécule par rapport à son centre assure que le moment dipolaire est nul, puisqu'il change de signe par cette inversion.

- Considérons le tenseur d'inertie d'un solide  $I_{ij}$  : c'est un tenseur de rang 2 pour le groupe  $O(3)$ , puisqu'il relie deux pseudovecteurs,  $\vec{J}$  et  $\vec{\omega}$ . Il est donc invariant par parité. Si on a invariance par le groupe  $O(3)$  tout entier, (cas d'un corps à symétrie sphérique), il doit être proportionnel au tenseur  $\delta_{ij}$  qui est le seul tenseur invariant de rang 2. Ce tenseur est donc alors *isotrope*. Mais l'existence d'une symétrie par un sous-groupe de  $O(3)$ , comme un des groupes ponctuels étudiés au chapitre 1, peut suffire à contraindre la forme de  $I_{ij}$ , voir TD. Un raisonnement similaire s'applique au tenseur diélectrique, qui relie dans un milieu polarisable le vecteur "déplacement électrique"  $\vec{D}$  à l'intensité du champ  $\vec{E}$  :  $\vec{D} = \underline{\epsilon} \cdot \vec{E}$ , cf TD.

Inversement certains phénomènes physiques ne peuvent se manifester dans une situation (un matériau, tel un cristal, ou une configuration de champs extérieurs, etc) qui présente "trop" de symétrie. L'existence d'un tenseur  $\underline{\gamma}$  de rang 3 non nul dans un corps cristallin n'est compatible qu'avec certains types de symétrie. Par exemple, sous l'effet de l'inversion/parité, un tel tenseur change de signe. Si le corps (par exemple un cristal) est invariant par inversion, ce tenseur s'annule. Un exemple va être fourni par les effets piézoélectrique et pyroélectrique.

**Piézoélectricité. Pyroélectricité. Ferroélectricité**

On appelle *piézoélectricité* la propriété de certains cristaux d'acquies une polarisation sous l'effet de déformations mécaniques, telles des tractions ou compressions. Ce phénomène, découvert par Jacques et Pierre Curie en 1880, a été exploité dans les sonars et dans les têtes de lecture des tourne-disques. On définit le *tenseur piézoélectrique*, qui relie le champ de déplacement électrique  $\vec{D}$  induit au tenseur  $\varepsilon$  de déformation du solide (cf § 2.1.2) :  $\vec{D} = \underline{\gamma} \cdot \varepsilon$ , ou  $D_i = \sum_{jk} \gamma_{i,jk} \varepsilon_{jk}$ . Selon l'argument qu'on vient de donner, seuls les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent être sujets au phénomène de piézoélectricité. Seules 21 classes cristallines sur les 32 remplissent ce critère, et 20 présentent effectivement le phénomène de piézoélectricité.

Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation électrique spontanée et sont dites polaires. Le phénomène est un analogue électrique du ferromagnétisme, où une aimantation spontanée peut apparaître (cf Chap 3). Au contraire de cette dernière, toutefois, la polarisation est assez rapidement neutralisée par l'accumulation de charges (issues de l'environnement ou de l'intérieur du cristal). La présence du phénomène de polarisation n'est souvent observable que par le biais de sa variation sous l'effet d'un échauffement, et on parle de pyroélectricité.

La *pyroélectricité* (du grec *pyr*, feu) est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation temporaire de polarisation électrique. L'effet est dû aux déplacements des positions des atomes causés par la variation de température. L'effet pyroélectrique ne doit pas être confondu avec l'effet thermoélectrique, dans lequel un gradient de température donne naissance à une tension permanente.

Si la polarisation permanente peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur, (comme on le fait avec l'aimantation permanente d'un ferromagnétique par application d'un champ magnétique), le corps est dit *ferroélectrique*.

Ces ferroélectriques font partie de la classe des *ferroïques*<sup>2</sup>, qui présentent des propriétés électriques, magnétiques ou élastiques couplées. Une propriété étudiée actuellement dans ces matériaux "actifs" est celle qui couple phénomènes électriques et magnétiques, avec une polarisation électrique  $\vec{P}$  causée par l'application d'un champ magnétique  $\vec{H}$ , et vice versa une aimantation  $\vec{M}$  causée par un champ électrique  $\vec{E}$ . On définit les tenseurs de susceptibilité  $\chi^{EM}$  et  $\chi^{ME}$

$$P_i = \chi_{ij}^{EM} H_j \quad M_i = \chi_{ij}^{ME} E_j$$

et on montre que  $\chi_{ij}^{EM} = \chi_{ji}^{ME}$ . À nouveau, seules certaines classes cristallines sont susceptibles de manifester ces phénomènes...

Exemple : la tourmaline, un silicate de métaux qui peuvent être l'aluminium, le fer, le magnésium, le sodium, le lithium, le calcium, le potassium, etc, cristallise dans le système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique, en baguettes ou aiguilles allongées à section triangulaire et faces courbes. Elle présente l'effet piézoélectrique, et également des propriétés pyroélectriques : quand elle est chauffée, les deux extrémités des cristaux accumulent des charges électriques opposées. Le quartz aussi manifeste l'effet piézoélectrique mais pas la pyroélectricité.

**2.3.2 Principe de Curie**

Tous les exemples que nous venons de considérer conduisent au

Principe de Curie (1894)

*Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits.*

*Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donné naissance.*<sup>3</sup>

Autrement dit, les symétries des causes se répercutent dans celles des "effets" (conséquences). Ces dernières peuvent être plus grandes que les premières. Par exemple, considérons le cas d'un

2. Le préfixe "ferro" a une origine historique et se réfère à la présence de fer dans les premiers corps étudiés présentant ces propriétés. Les corps ferroïques modernes ne contiennent plus nécessairement de fer, tels les céramiques PZT,  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , très utilisées dans l'industrie pour leurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. La structure cristalline des PZT est de type pérovskite, voir exercice du Chap. 1.

3. Pierre Curie, *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*, Journ. de Physique **3** 393-415 (1894).

Rappelons qu'avant ses travaux sur la radioactivité avec Marie Sklodowska (et son mariage avec elle!), Pierre Curie (1859-1906) a à son actif des travaux nombreux sur le ferromagnétisme, les symétries en physique, la piézoélectricité etc. Il a partagé le prix Nobel de physique 1903 avec Henri Becquerel et Marie Curie.

cristal de symétrie cubique. Tout tenseur de rang 2 (piézoélectrique, de conductivité ou autre) doit être invariant par les opérations du groupe ponctuel de symétrie (donc un sous-groupe de  $O(d)$ ), ce qui lui impose d'être isotrope, donc invariant par le groupe de rotation tout entier. Mais les symétries des effets, selon ce principe, ne peuvent être moindres que celles des causes. Réciproquement, (deuxième partie du principe), un effet (phénomène) impliquant la brisure d'une symétrie ne peut résulter de certaines causes si cette symétrie est présente dans les causes.

Une illustration de cette réciproque a été fournie par un argument de Curie lui-même sur l'impossibilité de synthèse chirale : il est impossible qu'un champ magnétique uniforme seul permette de synthétiser des molécules chirales, comme l'avait tenté Pasteur dans ses jeunes années. En effet la présence d'un tel champ laisse une symétrie de réflexion par rapport au plan orthogonal, ce qui rend impossible tout phénomène brisant cette symétrie<sup>4</sup>.

Noter l'importance de la "réciproque" (la deuxième partie) du principe de Curie : selon le propos de P. Curie lui-même, *C'est la dissymétrie qui crée le phénomène*. Un exemple en a été donné plus haut avec la piézoélectricité dans un cristal, dont l'existence impose l'absence de symétrie par inversion.

### 2.3.3 Autres illustrations du principe de Curie

Dans son article de 1894, Curie classe les groupes de symétrie possibles, engendrés par des rotations discrètes ou continues, des réflexions-miroir et/ou l'inversion/parité, compatibles avec l'existence d'un axe d'isotropie  $\Delta$ , qu'on peut toujours considérer comme vertical. Ce sont donc tous des sous-groupes du groupe  $O(3)$  des isométries de l'espace.

- (a) le groupe de symétrie  $D_{\infty h}$  du cylindre fini ou infini d'axe  $\Delta$  : engendré par les rotations d'angle quelconque autour de l'axe  $\Delta$ , la rotation de  $\pi$  autour de l'axe orthogonal à  $\Delta$  passant par le milieu  $O$  du cylindre, les réflexions dans tout plan passant par  $\Delta$  ou dans un plan orthogonal en  $O$  à  $\Delta$ , l'inversion par rapport à  $O$ . C'est la symétrie maximale d'un corps doté d'un axe optique (une lentille par exemple) ; inversement tout corps doté d'un axe optique a un groupe de symétrie qui est un sous-groupe du groupe du cylindre ;
- (b) symétrie  $D_{\infty}$  d'un cylindre torsadé (comme une tige filetée) : rotations d'axe  $\Delta$ , rotation de  $\pi$  autour de l'axe orthogonal en  $O$  à  $\Delta$ , (mais plus de symétrie "impropre", réflexion-miroir ou inversion/parité) ; c'est la symétrie d'un corps doté de pouvoir rotatoire. Un tel corps est chiral, n'étant pas identique à son image miroir ; par exemple un cristal de quartz, dont le groupe de symétrie est un sous-groupe du groupe considéré.
- (c) symétrie  $C_{\infty v}$  d'un tronc de cône : rotations d'axe  $\Delta$  et réflexions dans tout plan passant par  $\Delta$ . (On a perdu la symétrie haut-bas, par rotation de  $\pi$  ou par réflexion dans un plan orthogonal à  $\Delta$ ). C'est la symétrie de tout problème physique en présence d'un champ vertical (parallèle à  $\Delta$ ), champ de pesanteur, champ électrique, etc, ayant la symétrie du cylindre. Par exemple, le champ électrique créé par deux plateaux circulaires parallèles d'axe  $\Delta$  et portant une distribution de charges isotrope. Cette symétrie doit se retrouver dans les "effets", en particulier dans la dynamique d'un corps massif, resp. chargé, initialement au repos, placé dans ce champ.
- (d) symétrie  $C_{\infty h}$  d'un cylindre tournant : rotations d'axe  $\Delta$ , réflexions dans tout plan orthogonal à  $\Delta$ , inversion de centre sur  $\Delta$  ; rappelons en effet que la rotation est décrite par un pseudovecteur  $\vec{\omega}$ , laissé invariant par l'inversion. C'est aussi la symétrie d'un champ magnétique uniforme, ou d'un champ magnétique doté d'une symétrie de révolution autour d'un axe  $\Delta$ , tel celui créé par une boucle de courant circulaire centrée sur et orthogonale à  $\Delta$  : la symétrie de la cause (courant) –rotation et réflexion dans le plan– se retrouve dans l'effet, le champ magnétique.
- (e) enfin symétrie  $C_{\infty}$  consistant en les seules rotations autour d'un axe  $\Delta$ , sans réflexion ni inversion. Ce groupe est un sous-groupe commun aux cas (c) et (d). Donner une situation physique où on rencontre ce groupe de symétrie.

**Exercice** Montrer que les seules symétries possibles d'une molécule diatomique sont  $D_{\infty h}$  et  $C_{\infty v}$ .

---

4. On pourrait imaginer que la présence d'un champ électrique *et* d'un champ magnétique, donc l'existence d'un pseudo-scalaire  $\vec{E} \cdot \vec{B}$ , permet de tourner cette objection et autorise cette synthèse. Comme l'a montré à son tour P.-G. de Gennes, cela est impossible à l'équilibre [4].

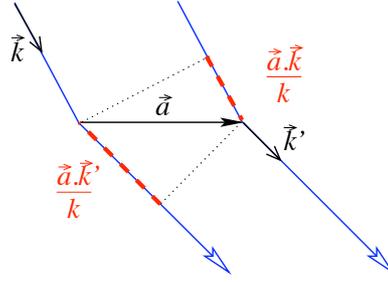


FIGURE 2.6 – Deux rayons diffractés par deux sites séparés par un vecteur  $\vec{a}$  du réseau interfèrent constructivement si la différence des chemins optiques (en tirets) est un multiple de la longueur d’onde,  $\vec{a} \cdot (\vec{k}' - \vec{k})/k = n\lambda$ , d’où la condition (2.11).

## 2.4 Translations

Nous examinons ici brièvement les premières conséquences physiques de l’existence de symétries de translation dans un système cristallin. On va voir apparaître le rôle important joué par le réseau réciproque.

### 2.4.1 Diffraction cristalline, loi de von Laue

Considérons un réseau cristallin  $\mathcal{R}$  engendré par les vecteurs  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , non coplanaires, cf (1.1). Supposons qu’on dirige un faisceau monochromatique (de rayons X, disons, mais les électrons ou neutrons sont aussi utilisés) de vecteur d’onde  $\vec{k}$  sur le réseau et qu’on en observe la diffusion élastique dans la direction de vecteur d’onde  $\vec{k}'$ ,  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = 2\pi/\lambda$ . On sait que la diffraction va donner lieu à des phénomènes d’interférences, les pics étant donnés par la condition de von Laue<sup>5</sup>

$$\vec{a}_i \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi n_i \in \mathbb{Z}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.11)$$

pour chacun des vecteurs de base du réseau, où  $n_i$  doit être un entier, voir Fig. 2.6.

L’interprétation géométrique de cette condition est que le vecteur  $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$  doit appartenir au *réseau réciproque*  $\tilde{\mathcal{R}}$ , engendré par les vecteurs  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  satisfaisant

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.12)$$

(le facteur  $2\pi$  n’est pas conventionnel, mais fort utile pour les applications physiques), voir TD.

Plus précisément, l’onde incidente au point  $\vec{x}$  a pour amplitude  $Ae^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$ , et l’onde diffractée par  $\vec{x}$  et observée en  $\vec{y}$  a pour amplitude  $Ae^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{y} - \vec{x})}$ . Si la diffusion s’effectue sur des points de densité  $\rho(\vec{x})$ , l’amplitude totale est proportionnelle à

$$\int d^3x \rho(\vec{x}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{y} - \vec{x})} = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{y}} \tilde{\rho}(\vec{k}' - \vec{k})$$

où  $\tilde{\rho}$  est la transformée de Fourier de la densité  $\rho$ , et l’intensité mesurée est proportionnelle à  $|\tilde{\rho}(\vec{k}' - \vec{k})|^2$ .

Pour un cristal idéal de taille infinie, prenant pour  $\rho$  une somme de fonction delta sur les sites du réseau  $\mathcal{R}$ ,  $\rho(\vec{x}) = \sum_{\vec{a} \in \mathcal{R}} \delta(\vec{x} - \vec{a})$ , on montre (exercice 3.2 du TD02) que  $\tilde{\rho}(\vec{k})$  est une somme de fonctions delta sur les sites du réseau réciproque,  $\tilde{\rho}(\vec{k}) = \sum_{\vec{b} \in \tilde{\mathcal{R}}} \delta(\vec{k} - \vec{b})$ . L’effet de la taille finie du cristal est d’“adoucir” les pics infinis de la fonction delta.

5. Max von Laue (1879-1960), prix Nobel de physique 1914, eut le premier l’idée d’irradier un cristal par un faisceau des rayons X découverts peu avant par Röntgen, prouvant ainsi leur structure périodique.

## Indices de Miller

Dans un réseau  $\mathcal{R}$  engendré par les vecteurs  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , considérons un plan, dit *plan réticulaire*,  $P$  passant par trois points du réseau : il en contient donc une infinité, et il constitue un sous-réseau à deux dimensions, engendré par deux vecteurs  $\vec{a}'_1$  et  $\vec{a}'_2$  de  $\mathcal{R}$ . On peut toujours choisir comme nouvelle base de  $\mathcal{R}$   $\vec{a}'_1$  et  $\vec{a}'_2$ , complétés par un troisième vecteur  $\vec{a}'_3$ . Considérons maintenant le réseau réciproque et sa base  $\vec{b}'_j$  duale des  $\vec{a}'_i$ . En vertu de (2.12) le vecteur  $\vec{b}'_3$  est normal à  $\vec{a}'_1$  et  $\vec{a}'_2$ , donc au plan réticulaire  $P$ . C'est le plus petit vecteur de  $\tilde{\mathcal{R}}$  ayant cette propriété (le vérifier). Sa longueur est

$$\|\vec{b}'_3\| = \frac{2\pi}{d}$$

où  $d$  est la distance entre  $P$  et le plan parallèle le plus proche.

On appelle *indices de Miller*  $(h, k, l)$  du plan  $P$  les coordonnées de  $\vec{b}'_3$  dans la base initiale du réseau réciproque  $\tilde{\mathcal{R}}$

$$\vec{b}'_3 = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 .$$

Le vecteur  $\vec{b}'_3$  étant le plus petit vecteur du réseau réciproque orthogonal à  $P$ , ses composantes  $(h, k, l)$  sont nécessairement des entiers premiers entre eux.

Exemple, dans le réseau cubique, avec un repère orthogonal  $\vec{a}_i$  et normé par  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = a^2 \delta_{ij}$ , on peut prendre  $\vec{b}_i = 2\pi \vec{a}_i / a$ . Le plan engendré par  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_3$  a  $\vec{b}'_2 = \vec{b}_2$ , et a donc pour indices de Miller  $(0, 1, 0)$  ; le plan passant par l'extrémité de  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et parallèle à  $\vec{a}_3$  a  $\vec{b}'_3 = 2\pi(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/a$ , donc  $(h, k, l) = (1, 1, 0)$ , et  $d = a/\sqrt{2}$  ; le plan passant par l'extrémité de  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  a  $(h, k, l) = (1, 1, 1)$ , etc.

Ces indices de Miller sont très utilisés en cristallographie et en physique du solide pour identifier les plans réticulaires.

### 2.4.2 Zones de Brillouin

Anticipant un peu sur la discussion des symétries en mécanique quantique (chapitre 6), considérons le cas d'une équation de Schrödinger satisfaite par la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique créé par un cristal

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Le théorème de Bloch, que nous démontrerons plus bas (chap. 6), affirme<sup>6</sup> que toute fonction propre de (2.13) est de la forme

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

où  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  est périodique sous l'action des périodes du réseau (1.1)

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{t}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \forall \vec{t} \in \mathcal{R}$$

et donc

$$\psi(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \psi(\vec{r}) . \quad (2.15)$$

Ce sont les fonctions d'onde de Bloch, cf le cours de Physique de matière condensée.

Il est clair que le vecteur  $\vec{k}$  qui apparaît dans (2.15) est défini modulo l'addition de tout vecteur du réseau réciproque  $\tilde{\mathcal{R}}$ . Pour cette raison, on choisit de le restreindre à un "domaine fondamental" (une maille élémentaire) de ce réseau réciproque, appelé *1ère zone de Brillouin*. La forme de cette 1ère zone de Brillouin dépend du réseau considéré, et il est d'usage de la centrer sur un site du réseau  $\tilde{\mathcal{R}}$  (plutôt que de considérer un parallélépipède construit sur les 3 vecteurs  $\vec{b}_i$ ). La construction de cette 1ère zone de Brillouin peut se faire en utilisant les cellules de Wigner-Seitz (appelées aussi cellules de Voronoi en mathématiques), qui sont définies comme

6. Dans l'étude des systèmes dynamiques, ce théorème, appliqué à des phénomènes périodiques en *temps*, porte le nom de théorème de Floquet.

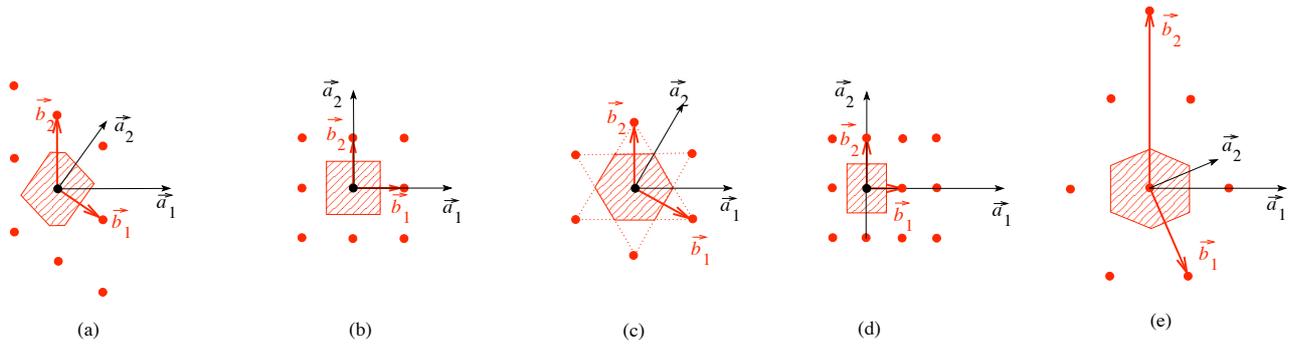


FIGURE 2.7 – Réseaux réciproques des 5 réseaux de Bravais à  $d = 2$  de la figure 1.21 et leur 1ère zone de Brillouin

suit. Autour de chaque nœud du réseau réciproque, on définit le domaine des points de l'espace plus proches de ce nœud que de tout autre nœud. Cette cellule est donc un polyèdre dont les plans sont des plans médiateurs entre paires de nœuds voisins.

Voir figure 2.7 pour les réseaux réciproques des 5 réseaux de Bravais à  $d = 2$  de la figure 1.21 et leur 1ère zone de Brillouin.

Voir aussi [12] chap. 8, et l'exercice ci-dessous.

## 2.5 Modes propres de vibration d'une molécule

On rappelle (cf le cours de physique moléculaire) que dans le calcul des niveaux d'énergie d'une molécule, interviennent trois effets : les interactions des électrons dans le champ créé par une configuration fixe des noyaux ; les mouvements de vibration de ces noyaux autour de leur position d'équilibre ; et le mouvement de rotation de la molécule. De façon générique, les énergies en jeu diffèrent largement

$$\Delta E_{\text{élect}} \gg \Delta E_{\text{vibr}} \gg \Delta E_{\text{rot}}$$

ce qui autorise un traitement indépendant des différents effets. Dans ce paragraphe, nous abordons la question des niveaux d'énergie de vibration d'une molécule, sur lesquels nous reviendrons par la suite.

Problème : étant donnée une molécule dotée d'une certaine symétrie, exploiter cette symétrie pour construire les modes propres de vibration. Si la molécule est faite de  $n$  atomes, on note  $\xi_i$ , ( $i = 1, \dots, N'$ ), les  $N' = 3n$  coordonnées décrivant l'écart des  $n$  noyaux à leur position d'équilibre. Dans une approximation harmonique, l'hamiltonien (classique ici, quantique plus tard) de la molécule est de la forme

$$H = \sum_{i=1}^{N'} \frac{1}{2} m_i \dot{\xi}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i, j \leq N'} \left. \frac{\partial V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right|_0 \xi_i \xi_j, \quad (2.16)$$

ou encore avec les variables  $q_i = \sqrt{m_i} \xi_i$

$$H = \sum_{i=1}^{N'} \frac{1}{2} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i, j \leq N'} \left. \frac{\partial V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 q_i q_j, \quad (2.17)$$

On cherche à diagonaliser simultanément les deux termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle, c'est-à-dire à trouver des coordonnées  $Q_i$ , fonctions linéaires des  $q_j$ , telles que

$$H = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \leq N} (\dot{Q}_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) \quad (2.18)$$

où  $\omega_i$  est la *fréquence propre* du  $i$ -ème *mode normal*  $Q_i$ . Le problème admet une solution en vertu du théorème de diagonalisation de toute matrice symétrique  $A$  (ici  $A_{ij} = \frac{\partial V}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_0$ ) par une matrice orthogonale  $O$ ,  $A = ODO^T$ ,  $D = \text{diag}(\omega_i^2)$ . Le changement de variables cherché est donc  $Q_i = \sum_j O_{ji} q_j$ , qui n'affecte pas la forme quadratique de l'énergie cinétique ( $O$  orthogonale) et diagonalise bien l'énergie potentielle.

Noter que l'invariance de l'hamiltonien par une translation arbitraire globale ou une rotation arbitraire globale de la molécule implique l'existence de "modes nuls". Ces modes, qui ne nous intéressent pas ici et seront donc éliminés, sont en nombre égal à 5 ou 6, selon que la molécule est linéaire ou non. Il y a en effet 3 modes de translation globale de la molécule, et 3 de rotation globale pour une molécule non linéaire ; mais si la molécule a un axe de symétrie  $\Delta$ , seules les 2 rotations indépendantes d'axe différent de  $\Delta$  agissent effectivement sur la molécule. Une molécule possède donc  $N = 3n - 5$  (cas linéaire) ou  $N = 3n - 6$  degrés de liberté de vibration.

Dans la recherche de ces  $N$  modes propres et dans leur interprétation, on est aidé par l'utilisation des symétries de la molécule, et plus précisément par l'étude des représentations de son groupe de symétrie. Nous y reviendrons au chapitre 5.

## 2.6 Exercice

### Cellules de Wigner–Seitz–Voronoi

Étude des cellules de Wigner-Seitz-Voronoi à 2 dimensions

- Soient  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  deux vecteurs de base de  $\mathcal{R}$ ,  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  la base duale dans  $\tilde{\mathcal{R}}$ . Montrer que pour tout vecteur  $\vec{b}$  de  $\tilde{\mathcal{R}}$  il existe un vecteur  $\vec{a}$  de  $\mathcal{R}$  qui lui est orthogonal.
- Montrer en utilisant le point (a.) que les faces des cellules de WSV dans  $\tilde{\mathcal{R}}$  sont parallèles à des vecteurs de  $\mathcal{R}$ .